

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102136

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/04	LDW			
	LDS			
	LEA			
	LEE			
23/26	LDA			
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-247210

(22) 出願日 平成5年(1993)10月1日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田中 清治

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 田村 真一

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 千葉 一正

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 スチレン系熱可塑性樹脂、変性ポリオレフィン樹脂組成物およびポリエーテルエステルアミドを配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 この熱可塑性樹脂組成物は、永久帯電防止性、耐衝撃性、耐薬品性および成形加工性に優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) スチレン系熱可塑性樹脂

(B) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムおよびポリプロピレン樹脂に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体を 0.1~15 重量%グラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂組成物および

(C) ポリエーテルエステルアミド

からなり、成分 (A) と成分 (B) の重量配合比 (A) / (B) が 5~95 / 95~5 重量部であり、かつ成分

(A) および成分 (B) の合計 100 重量部に対して、成分 (C) の配合量が 1~70 重量部である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、該熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、(D) エポキシ基を含有する変性ビニル重合体を 0.1~100 重量部含有する請求項第 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、制電性樹脂組成物に関し、特に永久帯電防止性を有し、かつ、耐衝撃性、耐薬品性および成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 スチレン系熱可塑性樹脂は、その優れた特性によって広範な分野で使用されている。これらの材料は材料の持つ機械的強度に加え、帯電防止性を付与されればさらにその用途を拡大することができる。すなわち、静電気による障害を防止したい複写機、各種防塵用部品などへの用途展開が可能となる。

【0003】 スチレン系熱可塑性樹脂の制電性を向上させる方法として、特開平 1-163250 号公報にはポリエーテルエステルアミドとスチレン系熱可塑性樹脂を混合することにより、制電性を有する樹脂が得られることが記載されている。

【0004】 一方、特開平 5-93110 号公報には、ABS 樹脂とポリプロピレン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム、不飽和カルボン酸でグラフト変性した変性ポリオレフィンおよびヒドロキシシル基を有する芳香族系ビニル多元共重合体を混合することにより、耐衝撃性の優れた樹脂組成物が得られることが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら特開平 1-163250 号公報に記載されている制電性樹脂は、耐薬品性に欠点があり、十分満足できるものではない。

【0006】 一方、特開平 5-93110 号公報記載の組成物は、機械的特性が改良されているのみで帯電防止性は全くない。

【0007】 本発明は上記従来例における問題点の解消を課題とするものであり、永久帯電防止性を有し、か

つ、耐衝撃性、耐薬品性および成形加工性に優れたスチレン系熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的は

(A) スチレン系熱可塑性樹脂

(B) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムおよびポリプロピレン樹脂に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体を 0.1~15 重量%グラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂組成物および

(C) ポリエーテルエステルアミド

からなり、成分 (A) と成分 (B) の重量配合比 (A) / (B) が 5~95 / 95~5 重量部であり、かつ成分

(A) および成分 (B) の合計 100 重量部に対して、成分 (C) の配合量が 1~70 重量部である熱可塑性樹脂組成物によって達成される。

【0009】 以下本発明を具体的に説明する。

【0010】 本発明における (A) スチレン系熱可塑性樹脂とはスチレン単位を 10 重量%以上含む (共) 重合体、ゴム質重合体 1~80 重量部にスチレン 10 重量%以上含む単量体または単量体混合物 99~20 重量部をグラフト重合してなるグラフト (共) 重合体およびそれらの混合物である。

【0011】 上記ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が 0℃以下のものが好適であり、具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体およびそれらの水素添加物等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、エチレン-プロピレン-ジエン系モノマ三元共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

【0012】 本発明における (A) スチレン系熱可塑性樹脂としては、具体的にはポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン (HI-PS 樹脂)、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体 (ABS 樹脂、AES 樹脂、AAS 樹脂、ACS 樹脂) などが挙げられる。これらは 2 種以上用いることもできる。さらにこれらのスチレンの一部、および/またはアクリロニトリルの一部または全部を  $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチルなどのエステル化合物、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド系単量体等のスチレンと共重合可能なビニル系単量体に置換されているものも含まれる。ここで、スチレン系熱可塑性樹脂としては、特に AS 樹脂、HI-PS 樹脂、ABS 樹脂、AES 樹脂、AAS 樹脂、ACS 樹脂、MBS 樹脂などが好ましく用い

られる。その場合、ゴム質重合体は樹脂組成物中に通常 40 重量%以下、好ましくは 30 重量%以下である。

(A) スチレン系熱可塑性樹脂の製造法にも制限はなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの通常の方法を用いることができる。

【0013】本発明において用いる (B) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムおよびポリプロピレン樹脂に  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体を 0.1~15 重量%グラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂組成物 (以下、変性ポリオレフィン樹脂組成物と略称する) の構成成分 (B-1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムは、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、エチレンから誘導される繰り返し単位と  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位とはランダムに結合している。

【0014】このような  $\alpha$ -オレフィンの例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、2-メチルブテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3,3-ジメチルブテン-1、ヘプテン-1、メチルヘキセン-1、ジメチルペンテン-1、トリメチルブテン-1、エチルペンテン-1、オクテン-1、メチルペンテン-1、ジメチルヘキセン-1、トリメチルペンテン-1、エチルヘキセン-1、メチルエチルペンテン-1、ジエチルブテン-1、プロピルペンテン-1、デセン-1、メチルノネン-1、ジメチルオクテン-1、トリメチルオクテン-1、トリメチルヘプテン-1、エチルオクテン-1、メチルエチルヘプテン-1、ジエチルヘキセン-1、ドデセン-1 およびヘキサデセン-1 などの  $\alpha$ -オレフィンを挙げることができる。

【0015】ここでエチレンから誘導される繰り返し単位の含有率は、通常は 95 モル%以下、好ましくは 3 モル%以上 90 モル%以下である。このようなエチレン・プロピレンランダム共重合体ゴムは低結晶性または非晶性である。

【0016】さらに、この (B-1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの 220℃で測定したメルトインデックスは、通常は 0.01~100 g/10 分、好ましくは 0.05~50 g/10 分である。

【0017】変性ポリオレフィン樹脂組成物の一方の構成成分である (B-2) ポリプロピレン樹脂は、一般に市販されているポリプロピレンの単独重合体、ポリプロピレンの特性を損なわない範囲内で他の  $\alpha$ -オレフィンを共重合したプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられ、特にポリプロピレンが好ましく用いられる。さらに、この (B-2) ポリプロピレン樹脂の 220℃で測定したメルトインデックスは、通常は 0.01~100 g/10 分、好ましくは 0.05~50 g/10 分である。

【0018】本発明においては、上記の (B-1) エチ

レン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムと (B-2) ポリプロピレン樹脂とは、(B-1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムと (B-2) ポリプロピレン樹脂とを、70:30~1:99 の範囲内の重量比で配合することが好ましい。

【0019】変性ポリオレフィン樹脂組成物の他方の構成成分である  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその誘導体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン 2, 3-ジカルボン酸、エンドビスシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-無水ジカルボン酸を挙げることができる。特に無水マレイン酸が好ましく用いられる。

【0020】これらの官能基含有成分を導入する方法は、特に制限はなく、公知のポリオレフィンにグラフト重合する方法を用いることができる。

【0021】官能基含有成分の導入量は全構成成分に対して 0.1~15 重量%、好ましくは 0.5~10 重量%の範囲内が適当である。

【0022】官能基含有成分量が 0.1 重量%未満ではゴム強化スチレン系樹脂との親和性が不十分で緊密な混合状態の組成物が得られないので好ましくなく、一方官能基含有成分量が 15 重量%を越えるとポリオレフィンの安定性が低下し、ゲル化などの副反応が生成しやすくなるので好ましくない。

【0023】本発明における (B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物は、通常の方法で調製される。(B-1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムと (B-2) ポリプロピレン樹脂の混合物に  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその誘導体を配合し、通常 150~300℃で押出機、バンバリーミキサーなどを用いて熔融混練する方法を利用することができる。また同様の方法を用いて個別に変性した (B-1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムおよび (B-2) ポリプロピレン樹脂の両者を熔融混練することによっても調製することができる。また、予め調製した高グラフト化率の変性ポリオレフィンに、グラフト化率が上記範囲内になるように未変性のポリオレフィンを配合して調製することもできる。

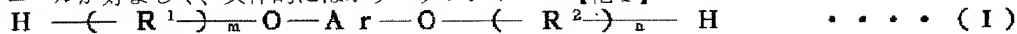
【0024】さらに、有機過酸化物を併用添加するとグラフト反応が効率的に進行するので一層好ましい。

【0025】本発明における (C) ポリエーテルエステ

ルアミドはポリアミド単位のハード成分とポリエーテルエステル単位のソフト成分とからなるブロック共重合体である。

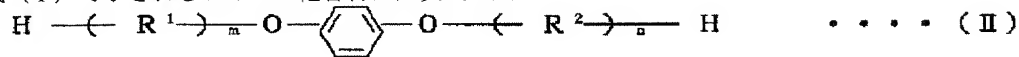
【0026】ポリエーテルエステルアミドのハード成分を構成するモノマとしては炭素原子数6以上のアミノカルボン酸あるいはラクタム、または炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩が好ましく、具体的には $\omega$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノエナント酸、 $\omega$ -アミノカプリル酸、アミノペルゴン酸、 $\omega$ -アミノカプリン酸および11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸、あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタムおよびラウロラクタムなどのラクタムおよびヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸およびヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩が挙げられ、特にカプロラクタム、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられる。

【0027】ポリエーテルエステルアミドのソフト成分を構成するポリエーテルとしてはポリ(アルキレンオキシド)グリコールが好ましく、具体的にはポリエチレン\*

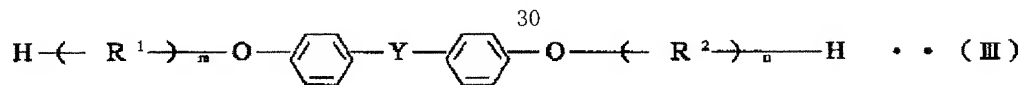


(ただし式中、Arは炭素数6~20の芳香族基および脂環族基を示し、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  はエチレンオキシド基またはプロピレンオキシド基を示し、mおよびnは各々1~15の整数を示す。)

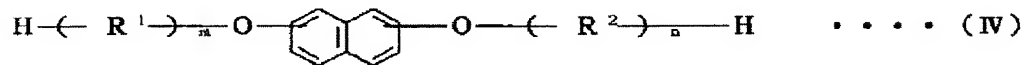
上記一般式(I)で示されるジオール化合物には次式 ※



【化3】



【化4】



(ただし式中、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  はエチレンオキシド基またはプロピレンオキシド基を示し、Yは共有結合、炭素数1~6のアルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、O、SO、SO<sub>2</sub>、CO、S、CF<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>またはNHを示す。また、mおよびnは各々1~15の整数を示す。) 具体的には、好ましいジオール化合物としてはハイドロキノンのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、臭素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、ジヒドロキシナフタレンのエチレンオキシド付加物およびそのブロック重合体等であり、特にビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびそのブロック重合体が好ましい。

\* グリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシド)グリコール、(1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられる。これらの中でも、制電性が優れる点で、特にポリエチレングリコールが好ましく用いられる。また、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は200~6000、特に250~4000の範囲ものが用いられ、数平均分子量が200未満では得られるポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、数平均分子量が6000を越える場合は、帯電防止性が不足するため好ましくない。

【0028】またポリ(アルキレンオキシド)グリコールには本発明の効果を損なわない範囲において一般式(I)で示されるジオール化合物が共重合されていてもよい。

【0029】

【化1】

※(I I)~(I V)で示される化合物およびそのハロゲン誘導体などが含まれる。

【0030】

【化2】

【0031】ポリエーテルエステルアミドのポリエーテルとポリアミドをつなぐジカルボン酸としては炭素原子数4~20のジカルボン酸が好ましく、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸およびシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸(デカンジカルボン酸)のごとき脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シ

クロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸が重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

【0032】ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとジカルボン酸は理論上は1:1のモル比で反応するが使用するジカルボン酸の種類により通常仕込比を変えて供給される。

【0033】ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとジカルボン酸は通常ポリエーテルエステルアミド中90

【0034】ポリエーテルエステルアミドの重合方法に関しては特に限定されず、例えば(イ) (a) アミノカルボン酸、ジカルボン酸/ジアミン塩、またはラクタムと(c) ジカルボン酸を反応させて両末端がカルボン酸基のポリアミドプレポリマをつくり、これに(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールおよび/またはジオール化合物を真空中に反応させる方法、(ロ) 前記

(a)、(b)、(c)の各化合物を反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に高温で加圧反応させることにより、カルボン酸末端のポリアミドプレポリマを生成させ、その後常圧または減圧下で重合を進める方法、および(ハ) 前記(a)、(b)、(c)の化合物を同時に反応槽に仕込み熔融混合したのち高真空中で一挙に重合を進める方法などを利用することができる。

【0035】また、重合触媒についても制限はなく、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒、テトラブチルジルコネートなどのジルコネート系触媒などを1種または2種以上使用することもできる。

【0036】本発明における(A) スチレン系熱可塑性樹脂と(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物の配合割合は(A) 成分が5~95重量部、好ましくは20~90重量部、特に好ましくは30~90重量部、(B) 成分が95~5重量部、好ましくは80~10重量部、特に好ましくは70~10重量部である。(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物が5重量部未満では樹脂組成物の耐薬品性が不足し、95重量部を越えると樹脂組成物の成形加工性が劣るため好ましくない。

【0037】(C) ポリエーテルエステルアミドの配合量は(A) スチレン系熱可塑性樹脂と(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物の合計100重量部に対して1~70重量部、好ましくは3~50重量部、特に好ましくは5~30重量部である。(C) ポリエーテルエステルアミドが1重量部未満では樹脂組成物の帯電防止性が劣り、70重量部を越えると樹脂組成物の成形加工性が劣るため好ましくない。

【0038】本発明の樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、例えば(A) スチレン系熱可塑性樹脂と(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物、あるいはこれ

らと(C) ポリエーテルエステルアミドの混合物をバンバリーミキサー、ロール、エクストルーダーなどで熔融混練することによって製品化される。

【0039】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物に、(D) エポキシ基を含有する変性ビニル重合体を添加し、引張靱性などの機械的性質を改善することができる。

【0040】本発明における(D) エポキシ基を含有する変性ビニル重合体(以下、変性ビニル重合体と略称する)とは、エポキシ基含有単量体および他の共重合可能なビニル単量体からなる共重合体である。エポキシ基含有単量体としてはアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グリシジルなどが挙げられ、特にメタアクリル酸グリシジルが好ましい。他の共重合可能なビニル単量体としては芳香族ビニルとしてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。シアン化ビニルとしてアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどが挙げられる。

【0041】(D) 変性ビニル重合体の共重合比としては、エポキシ基含有単量体0.1~80重量%、他の共重合可能なビニル単量体20~99.9重量%を共重合してなる共重合体である。

【0042】官能基含有成分の導入量は全構成成分に対して0.1~80重量%、好ましくは1~75重量%の範囲が適当である。

【0043】(D) 変性ビニル重合体の製造方法に関しては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状-懸濁重合、懸濁重合、乳化重合など、公知の方法が用いられる。

【0044】本発明の樹脂組成物は本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性重合体、例えば塩化ビニル樹脂、PMMA、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、などを混合して、成形用樹脂としての性能を改良することができる。

【0045】また目的に応じて顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維などの補強材や充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、および難燃剤などを添加することもできる。

【0046】本発明の樹脂組成物の成形法は特に限定されず、射出成形、押出成形(チューブ、パイプ、シートなど)、ブロー成形(ダイレクトブロー、インゼクションブロー、多層ブローなど)、真空成形、圧縮成形などの成形加工法により各種の部品、製品にすることができる。

【0047】さらに、接着、ラベリング、印刷、塗装、ウエルディング、切削などの後加工処理を付与すること

もできる。

【0048】用途についても特に限定はないが、自動車、化学プラント、航空、宇宙、機械、電気、電子用の部品、素材として使用できる。

#### 【0049】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明する。

【0050】なお、以下の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を表す。

#### 【0051】参考例

##### (1) スチレン系熱可塑性樹脂の調製

A-1：ポリブタジエンラテックス（ゴム粒子径0.25 $\mu$ 、ゲル含率80%）30部（固形分換算）の存在下で、スチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物70部を乳化重合した。

【0052】得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体（A-1）を調製した。

【0053】A-2：A-1で使用したポリブタジエンラテックス40部（固形分換算）の存在下でメタクリル酸メチル15%、スチレン65%、アクリロニトリル20%からなる単量体混合物60部を乳化重合した後、A-1と同様にしてパウダー状のグラフト共重合体（A-2）を調製した。

【0054】A-3：ポリブタジエンゴム20部をスチレン70部とアクリロニトリル10部に溶解した後、塊状重合してグラフト共重合体（A-3）を調製した。

【0055】(2) 変性ポリオレフィン樹脂組成物の調製

B-1：エチレン・プロピレンゴム（メルトインデックス1.5g/10分）60部、ポリプロピレン（メルトインデックス5g/10分）40部、無水マレイン酸3.5部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキサン0.5部の混合物をベント付き2軸押出機を用いて、180℃で熔融混練、吐出冷却後ペレット化し、変性ポリオレフィン樹脂組成物（B-1）を調整した。B-2：B-1で使用したエチレン・プロピレンゴム30部、ポリプロピレン70部、無水マレイン酸1部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキサン0.2部の混合物を、B-1と同様にしてペレット状の変性ポリオレフィン樹脂組成物（B-2）を調製した。

【0056】(3) (C)：ポリエーテルエステルアミドの調製

C-1：カプロラクタム50部、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール44.2部およびテレフタル酸7.6部を“イルガノックス”1098（酸化防止剤）0.2部および三酸化アンチモン触媒0.1部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で60分間加熱攪拌して透明な均質

溶液とした後、260℃、0.5mmHg以下の条件で4時間重合し、粘稠で透明なポリマを得た。ポリマを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミド（C-1）を調製した。（C-1）中のポリエーテルエステル単位は45重量%であった。

【0057】C-2：ナイロン6・6塩（AH塩）40部、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（“ニューポール”BPE-20、三洋化成工業（株）製）

6.3部、数平均分子量1000のポリエチレングリコール41.9部、ドデカジオン酸14.3部を“イルガノックス”1098 0.2部、三酸化アンチモン0.02部と共にB-1で用いた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で60分間加熱攪拌して透明な均質溶液とした後、500mmHgに減圧して反応容器気相部の水分を除去し、テトラブチルジルコネート0.08部添加した。次いで260℃、0.5mmHg以下の条件で3時間30分重合し、粘稠で透明なポリマを得た。以降C-1と同一方法でポリエーテルエステルアミド（C-2）を調製した。（C-2）中のポリエーテルエステル単位は40重量%であった。

【0058】C-3： $\omega$ -アミノドデカン酸30部、ドデカン二酸14.2部および数平均分子量1000のポリエチレングリコール58.6部を用いて重合時間を3時間にした以外は（C-1）と同じ方法でポリエーテルエステルアミド（C-3）を調製した。（C-3）中のポリエーテルエステル単位は60重量%であった。

【0059】(4) 変性ビニル重合体の調製

D-1：スチレン50部、メタクリル酸グリシジル50部を塊状重合して、変性ビニル重合体（D-1）を調製した。

【0060】D-2：スチレン65部、アクリロニトリル25部、メタクリル酸グリシジル10部を塊状重合して、変性ビニル重合体（D-2）を調製した。

【0061】実施例1～5

参考例で調製した(A)スチレン系熱可塑性樹脂、

(B)変性ポリオレフィン樹脂組成物および(C)ポリエーテルエステルアミドを表1に示した配合比で混合し、ベント付き30mm2軸押出機で樹脂温度230℃で熔融混練、押出を行うことによってペレットを製造した。

【0062】ついで射出成形機により、シリンダー温度230℃、金型温度60℃で試験片を成形し、物性を測定した。

【0063】アイゾット衝撃強度：ASTM D-256に準じた。

【0064】引張破断伸び：ASTM D-638に準じた。

【0065】表面固有抵抗値：射出成形した厚さ2mmの円板を用い、次の条件で測定した。

【0066】(1) 成形直後、洗剤“ママレモン”(ライオン油脂(株)製)水溶液で洗浄し続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

【0067】(2) 成形後、50%RH、23℃中に20日間放置した後、洗剤“ママレモン”(ライオン油脂(株)製)液で洗浄し続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

【0068】成形加工性：厚さ2mm、直径40mmの円板 10  
4個取り金型を用いて、連続成形性の可否で評価した。

(◎) 問題なく連続成形できるもの、(×) 離型性が悪く連続成形不可で、かつ成形品が突き出しピンで変形するもの。

\*

\* 【0069】比較例1～6

参考例で調製した(A) スチレン系熱可塑性樹脂、

(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物および(C) ポリエーテルエステルアミドを表1に示した配合比で実施例と同様の方法で熔融混練、成形して物性を測定した。

【0070】実施例6～8

参考例で調製した(A) スチレン系熱可塑性樹脂、

(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物、(C) ポリエーテルエステルアミドおよび(D) 変性ビニル重合体を表3に示した配合比で実施例1と同様の方法で熔融混練、成形して物性を測定した。

【0071】測定結果を表2および表4に示した。

【0072】

【表1】

表1

		組 成					
		(A) スチレン系樹脂		(B) 変性ポリオレフィン樹脂組成物		(C) ポリエーテルエステルアミド	
		種 類	重 量 部	種 類	重 量 部	種 類	重 量 部
実 施 例	1	A-1	75	B-1	25	C-1	20
	2	A-2	25	B-2	75	C-1	20
	3	A-3	75	B-1	25	C-2	20
	4	A-1	75	B-1	25	C-1	5
	5	A-3	25	B-2	75	C-3	50
比 較 例	1	A-1	3	B-1	97	C-1	20
	2	A-1	97	B-2	3	C-1	20
	3	A-1	75	B-1	25	C-2	0.1
	4	A-1	75	B-1	25	C-2	150
	5	A-2	100		0		0
	6		0	B-1	100		0

【表2】

表 2

		樹 脂 組 成 物 の 物 性					成形加工性
		1/2" アイソ ット衝撃強度	表 面 固 有 抵 抗		耐 薬 品 性		
			成形直後	20日放置後			
		J/m	(Ω)	(Ω)	メタノール	ガソリン	
実 施 例	1	70	$1 \times 10^{12}$	$9 \times 10^{11}$	変化なし	変化なし	◎
	2	105	$6 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{12}$	変化なし	変化なし	◎
	3	75	$3 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$	変化なし	変化なし	◎
	4	90	$8 \times 10^{12}$	$6 \times 10^{12}$	変化なし	変化なし	◎
	5	125	$5 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	変化なし	変化なし	◎
比 較 例	1	破壊しない	$8 \times 10^{12}$	$7 \times 10^{12}$	変化なし	変化なし	×
	2	95	$1 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{11}$	白 化	白 化	◎
	3	90	$> 1 \times 10^{16}$	$> 1 \times 10^{16}$	変化なし	変化なし	◎
	4	40	$5 \times 10^9$	$3 \times 10^9$	変化なし	変化なし	×
	5	95	$> 1 \times 10^{16}$	$> 1 \times 10^{16}$	白 化	白 化	◎
	6	破壊しない	$> 1 \times 10^{16}$	$> 1 \times 10^{16}$	変化なし	変化なし	×

【表 3】

表 3

		組 成							
		(A) スチレン系熱可 塑性樹脂		(B) 変性ポリオレ フィン樹脂組成物		(C) ポリエーテル エステルアミド		(D) 変性ビニル重合体	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実 施 例	6	A-1	60	B-1	20	C-1	20	D-1	3
	7	A-2	20	B-2	60	C-1	20	D-2	10
	8	A-3	30	B-1	20	C-2	50	D-2	50

【表 4】



表 4

		樹 脂 組 成 物 の 物 性						成形加工性
		1/2" アイソ ット衝撃強度	引張破断伸び	表面固有抵抗		耐薬品性		
				成形直後	20日放置後			
				J/m	(%)	(Ω)	(Ω)	
実 施	6	85	80	$2 \times 10^{12}$	$9 \times 10^{11}$	変化なし	変化なし	◎
	7	115	170	$6 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{12}$	変化なし	変化なし	◎
	8	95	135	$8 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$	変化なし	変化なし	◎

実施例および比較例より、次のことが明らかである。

【0073】すなわち、本発明の樹脂組成物（実施例1～5）は、いずれも永久帯電防止性を有し、耐衝撃性、耐薬品性および成形加工性に優れている。さらに、（実施例6～8）は、優れた引張靱性を有している。

【0074】一方、スチレン系熱可塑性樹脂の配合量の少ないもの（比較例1、6）は、離型性が悪く成形加工性が劣るため好ましくない。また、変性ポリオレフィン樹脂組成物の配合量の少ないもの（比較例2、5）は、\*

\* 耐薬品性に劣るため好ましくない。

【0075】さらに、ポリエーテルエステルアミドの配合量の少ないもの（比較例3）は、帯電防止性に劣り、ポリエーテルエステルアミドの配合量の多いもの（比較例4）は、成形加工性が劣るため好ましくない。

【0076】

【発明の効果】本発明によって永久帯電防止性、耐衝撃性、耐薬品性および成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 51/06

63/00

77/12

識別記号

LLE

NJM

LQR

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102136

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

---

(51)Int.Cl.

C08L 25/04  
C08L 25/04  
C08L 25/04  
C08L 25/04  
C08L 23/26  
C08L 51/06  
C08L 63/00  
C08L 77/12

---

(21)Application number : 05-247210

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 01.10.1993

(72)Inventor : TANAKA SEIJI  
TAMURA SHINICHI  
CHIBA KAZUMASA

---

### (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a thermoplastic resin composition useful for parts of automobile, etc., having excellent permanent antistatic properties, impact resistance, chemical resistance, moldability and processability, comprising a styrenic modified thermoplastic resin, a specific modified polyolefin resin composition and a polyether ester amide in a specific ratio.

**CONSTITUTION:** This thermoplastic resin composition comprises (A) a styrenic modified thermoplastic resin, (B) a modified polyolefin resin composition obtained by grafting 0.1-15wt.% of an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid (derivative) such as (meth)acrylic acid onto ethylene.olefin copolymer rubber and PP resin and (C) a polyether ester amide in the weight ratio of the component A/the component B of 5-95/95-5 and in the ratio of the 1-70 pts.wt. of the component C based on 100 pts.wt. of the total of the components A and B. The 100 pts.wt. of the composition is preferably blended with (D) 0.1-100 pts.wt. of an epoxy group-containing modified vinyl polymer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3225709

[Date of registration] 31.08.2001

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

•